

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

Partial English Translation of  
Japanese Patent Publication  
No. 8-8217



5           (7) Then, in order to form a buffer layer, in addition to an ammonia gas and a H<sub>2</sub> gas, a TMG (trimethylgallium) gas is let to flow from a reaction gas injection pipe 4 for one minute at  $2.7 \times 10^{-5}$  mol/min.

10           (8) Then, only the TMG gas is interrupted to stop the growth of the buffer layer. Here, a buffer layer as thick as 0.02  $\mu$ m is formed. Then, while the other gases were let to flow, the temperature of the susceptor 2 was raised to 1000°C.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04297023 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 10 . 92**

(51) Int. Cl

**H01L 21/205**  
**H01L 33/00**  
**// H01S 3/18**

(21) Application number: **03089840**

(22) Date of filing: **27 . 03 . 91**

(30) Priority: **31 . 01 . 91 JP 03 32259**

(71) Applicant: **NICHIA CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA SHUJI**

(54) **CRYSTAL GROWTH METHOD OF GALLIUM  
NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR**

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the crystallizability and surface morphology of a gallium nitride compound semiconductor, and to grow the gallium nitride compound semiconductor stably with excellent yield.

CONSTITUTION: The crystal of a gallium nitride compound semiconductor is grown on the surface of a buffer layer shown in general formula  $Ga_xAl_{x-1}N$  (where (x) is kept within a range of  $0 < x \leq 1$ ). The crystallizability of the gallium nitride compound semiconductor grown on the surface of the buffer layer can remarkably be improved.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-8217

(24) (44) 公告日 平成8年(1996) 1月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205				
33/00	C			
// H 0 1 S 3/18				

請求項の数4(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-89840

(22) 出願日 平成3年(1991) 3月27日

(65) 公開番号 特開平4-297023

(43) 公開日 平成4年(1992) 10月21日

(31) 優先権主張番号 特願平3-32259

(32) 優先日 平3(1991) 1月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

早期審査対象出願

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊栖 康弘

審査官 山本 一正

(56) 参考文献 特開 昭60-173829 (J P, A)

特開 平2-81483 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バッファ層の上に、有機金属化合物気相成長法で反応容器内に反応ガスを供給して窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法において、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体の両方を有機金属化合物気相成長法で成長させると共に、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる反応容器内において、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる前に、一般式を、 $GaxAl_{1-x}N$  (但しXは $0 < X \leq 1$ の範囲である。)とするバッファ層を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項2】 基板の上に、一般式が $GaxAl_{1-x}N$  (但しXは $0 < X \leq 1$ の範囲である。)で示されるバッファ層を成長させ、このバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1記載の窒化ガリ

ウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項3】 窒化ガリウム系化合物半導体の上に、一般式が $GaxAl_{1-x}N$  (但しXは $0 < X \leq 1$ の範囲である。)で示されるバッファ層を成長させ、さらにこのバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【請求項4】 前記バッファ層の厚さが $0.002\mu m$ 以上、 $0.5\mu m$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はサファイア等の基板の上に、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法に関し、特に結晶性の優れた窒化ガリウム系半導体化

化合物のエピタキシャル層の成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその問題点】最近、窒化ガリウム系化合物半導体、例えば、一般式が $[Ga_xAl_{1-x}N]$  (但し、 $x$ は $0 \leq x \leq 1$ の範囲にある)の青色発光デバイスが注目されている。窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法(以下、「MOCVD法」という。)がよく知られている。この方法はサファイア基板を設置した反応容器内に、反応ガスとして有機金属化合物ガスを供給し、結晶成長温度をおよそ $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の高温で保持して、基板上に化合物半導体結晶のエピタキシャル層を成長させる方法である。例えばGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>エピタキシャル層を成長させる場合には、III族ガスとしてトリメチルガリウムと、V族ガスとしてアンモニアガスとを使用する。

【0003】このようにして成長させた窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を発光デバイスとして用いるためには、第一に結晶性を向上させることが不可欠である。

【0004】また、MOCVD法を用いてサファイア基板上に直接成長された、例えばGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>層の表面は、6角ピラミッド状、ないしは6角柱状の成長パターンとなつて無数の凹凸ができ、その表面モフォロジーが極めて悪くなる欠点がある。表面に無数の凹凸がある表面モフォロジーの極めて悪い半導体の結晶層を使用して青色発光デバイスを作成することは、非常に歩留が悪く、ほとんど不可能であった。

【0005】このような問題を解決するために、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる前に、基板上にAlNのバッファ層を成長させる方法が提案されている{Appl. Phys. Lett. 48, (1986), 353, (アプライドフィジックス レターズ 48巻、1986年、353頁)、および特開平2-229476号公報}。この方法は、サファイア基板上に、成長温度 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ の低温で、膜厚が $100 \sim 500$ オングストロームのAlNのバッファ層を設けるものである。この方法はバッファ層であるAlN層上にGa<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>を成長させることによって、Ga<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub>半導体層の結晶性および表面モフォロジーを改善できる特徴がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記方法は、バッファ層の成長条件が厳しく制限され、しかも膜厚を $100 \sim 500$ オングストロームと非常に薄い範囲に厳密に設定する必要があるため、そのバッファ層を、大面積のサファイア基板、例えば約 $50\text{mm}$ φのサファイア基板上全面に、均一に一定の膜厚で形成することが困難である。したがって、そのバッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モ

フォロジーを歩留よく改善することが困難であり、またその結晶性は未だ実用的な発光ダイオード、半導体レーザー等を作るまでには至っておらず、さらなる結晶性の向上が必要であった。

【0007】さらに、特開昭60-173829号公報には、 $Al_xGa_{1-x}N$ 、またはInNバッファ層を高周波スパッタリングで形成し、そのバッファ層の上にMOCVD法で $Al_xGa_{1-x}N$ 、InNをエピタキシャル成長させる方法が示されている。高周波スパッタで形成されるバッファ層は、陰極のターゲットを高周波プラズマでスパッタし、ターゲットから飛び出した原子、イオンを加速して陽極にぶつけて薄膜に形成される。高周波スパッタは、加速された原子、イオンを衝突させて薄膜のバッファ層を形成する。このため、高周波スパッタリングで形成されたバッファ層は、プラズマダメージによる結晶欠陥が生じやすく、膜質の良いバッファ層を形成することが難しい。

【0008】さらに、この公報に記載される方法は、バッファ層を高周波プラズマ装置で形成した後、バッファ層の形成されたウエハをMOCVD装置に移し、バッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を結晶成長させている。この製造方法は、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体とを連続的に成膜できない。バッファ層の形成されたウエハを、MOCVD装置に移送する際、バッファ層の表面が空気に触れて酸化される恐れがある。たとえバッファ層の表面が酸化されないように移送しても、バッファ層の形成されたウエハを別工程に移すときに、バッファ層の表面が変質してしまう。変質したバッファ層の表面に窒化ガリウム系化合物半導体を形成すると、結晶性の良いエピタキシャル層を得ることができない。

【0009】本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、バッファ層上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを実用レベルにまで改善し、さらに窒化ガリウム系化合物半導体が安定して、歩留よく成長できるための成長方法を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、バッファ層の上に、有機金属化合物気相成長法で反応容器内に反応ガスを供給して窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法を改良したものである。本発明の方法は、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体の両方を有機金属化合物気相成長法で成長させると共に、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる反応容器内において、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる前に、一般式を、 $Ga_xAl_{1-x}N$  (但し $x$ は $0 < x \leq 1$ の範囲である。)とするバッファ層を成長させるものである。

【0011】前記バッファ層の厚さは、好ましくは $0$ 、

0.02  $\mu\text{m}$ 以上、0.5  $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.01~0.2  $\mu\text{m}$ の範囲に調整する。その厚さが0.002  $\mu\text{m}$ より薄く、また、0.5  $\mu\text{m}$ より厚いと、バッファ層の上に形成される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶の表面モフォロジーが悪くなる傾向にある。

【0012】また前記バッファ層の成長温度は200°C以上900°C以下、好ましくは400~800°Cの範囲に調整する。200°Cより低いと、バッファ層が形成しにくく、また900°Cより高いと、バッファ層が単結晶となってしまう、後述するバッファ層としての作用を果たさなくなる傾向にある。

【0013】

【作用】図1に $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ をバッファ層として、その上に窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させた場合のエピタキシャルウエハの構造を表す断面図を示し、図2にAlNをバッファ層として、同じくその上に、同じ結晶を成長させた場合のエピタキシャルウエハの構造を表す断面図を示す。本発明のバッファ層は従来のバッファ層に比べて、厚さの許容範囲が大きいいため、歩留良くバッファ層および窒化ガリウム系化合物半導体結晶が成長できる。

【0014】ところでAlNをバッファ層として窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる方法は、Thin Solid Films. 163, (1988), 415 (シン ソリッド フィルムズ 163巻、1988年、415頁)、およびAppl. Phys. Lett. 48, (1986), 353 (アプライドフィジックス レターズ 48巻、1986年、353頁)等に詳しく述べられているが、それらの文献に記載されているバッファ層の作用を簡単に述べると以下の内容である。

【0015】低温(約600°C)で成長させるAlNは多結晶層であり、このバッファ層を例えばGa<sub>0.5</sub>Nを成長させるために約1000°Cにまで温度を上げる際、層が部分的に単結晶化する。部分的に単結晶化した部分が、1000°CでGa<sub>0.5</sub>Nを成長させる時に方位の揃った種結晶となり、その種結晶からGa<sub>0.5</sub>N結晶が成長し、均一なGa<sub>0.5</sub>N単結晶層が成長できる。バッファ層がないときはサファイア基板自身が種結晶となるため、方位が大きくばらついたGa<sub>0.5</sub>Nの六角柱の結晶が成長してしまうという内容である。

【0016】本発明のように $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  ( $0 < x \leq 1$ )をバッファ層として形成した場合を従来のAlNをバッファ層とした場合と比較すると、以下のようになると考えられる。

【0017】まずバッファ層として、例えば $x=1$ のGa<sub>0.5</sub>Nを形成する場合を考えると、Ga<sub>0.5</sub>Nの融点は1100°Cであり、AlNの融点は1700°Cである。このため600°CでGa<sub>0.5</sub>Nのバッファ層を形成すると、多結晶

のバッファ層が成長する。次にこの多結晶のGa<sub>0.5</sub>Nバッファ層の上にGa<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を成長するために1000°Cまで温度を上げると、Ga<sub>0.5</sub>Nのバッファ層は部分的に単結晶化し、AlNをバッファ層とした場合と同様に、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層用の種結晶として作用することになる。

【0018】しかもAlNをバッファ層として形成した場合よりも、

① 融点が高いので温度を上昇しているときに容易に単結晶化しやすい。このため、バッファ層の厚さを厚くしても、バッファ層としての効果が期待できる。

② バッファ層がGa<sub>0.5</sub>Nなので、その上にGa<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を成長する場合、同一材料の上に同一材料を成長するため結晶性の向上が期待できる。等の利点があると考えられる。

【0019】以上のことを確認するため、AlN、Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N、Ga<sub>0.5</sub>Nの3種類のバッファ層を600°Cでそれぞれサファイア基板上に形成し、その上に1000°CでGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を4  $\mu\text{m}$ の厚さで成長させた場合の、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層のダブルクリスタルX線ロックンギングカーブの半値巾(FWHM: full width at half-maximum)とバッファ層の膜厚との関係を求めた図を図3に表す。FWHMは小さいほど結晶性がよい。

【0020】図3に示すように、Ga<sub>0.5</sub>N、およびGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nのバッファ層としたものは、広いバッファ層の膜厚範囲で結晶性がよく、従来のAlNのバッファ層に比較して極めて優れた特性を示している。

【0021】図4~図7に、サファイア基板上に形成するGa<sub>0.5</sub>Nバッファ層の膜厚を変え、さらにその上にGa<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を4  $\mu\text{m}$ 成長させた場合の、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層の表面の結晶構造を表す顕微鏡写真図を示す。図4から図7まで順に、バッファ層厚さは0.002  $\mu\text{m}$ 、0.07  $\mu\text{m}$ 、0.20  $\mu\text{m}$ 、0  $\mu\text{m}$ (バッファ層無し)である。

【0022】これらの図を見ても分かるように、バッファ層がない場合は、図7が示すように表面に六角柱状の結晶が現れる。バッファ層を形成する際の条件にもよるが、バッファ層を形成するにしたがって表面が鏡面均一になる傾向がある。しかしバッファ層が厚すぎると、表面の状態(表面モフォロジー)が悪くなる傾向にある。したがって好ましいバッファ層の厚さは0.01  $\mu\text{m}$ から0.2  $\mu\text{m}$ の間である。

【0023】また本発明の結晶成長方法によるバッファ層は、サファイア基板上だけでなく窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層を有する層であれば、どの層に形成してもよい。例えばn型Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層の上に、p型不純物であるMgがドーピングされたp型Ga<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を形成したい場合、前記n型Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層の上にバッファ層を形成し、その

バッファ層の上にp型Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させることもできる。

#### 【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。但し以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための方法を例示するものであって、本発明の方法は成長条件、有機金属化合物ガスの種類、使用材料等を下記のものに特定するものではない。この発明の成長方法は、特許請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

【0025】図8に示す装置を用いて窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長を行った。

#### 〔実施例1〕

下記の工程でサファイア基板にGa<sub>0.5</sub>Nのエピタキシャル層を4μmの膜厚で成長させた。

- ① 洗浄された2インチφのサファイア基板をサセプター2の上に載せる。
- ② ステンレス製の反応容器1内の空気を、排気ポンプ6で排気した後、さらに内部をH<sub>2</sub>で置換する。
- ③ その後、H<sub>2</sub>ガスを反応ガス噴射管4と、反応容器1上部の副噴射管5とから、反応容器1内に供給しながら、サセプター2をヒーター3によって1060℃まで加熱する。
- ④ この状態を10分間保持し、サファイア基板表面の酸化膜を除去する。
- ⑤ 次にサセプター2の温度を500℃まで下げて、温度が安定するまで静置する。
- ⑥ 続いて副噴射管5からH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の混合ガスを供給し、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスの混合ガスを供給する。副噴射管5から供給するH<sub>2</sub>ガスとN<sub>2</sub>ガスの流量はそれぞれ10リットル/分、反応ガス噴射管4から供給するアンモニアガスの流量は4リットル/分、H<sub>2</sub>ガスの流量は1リットル/分とし、この状態でサセプター2の温度が500℃に安定するまで待つ。
- ⑦ その後、バッファ層を形成するため、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMG（トリメチルガリウム）ガスを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分で1分間流す。
- ⑧ 次にTMGガスのみを止めて、バッファ層の成長を止める。ここで膜厚0.02μmのバッファ層が形成できる。さらに他のガスを流しながらサセプター2の温度を1000℃まで上昇させる。
- ⑨ サセプター2の温度が1020℃まで上昇した後、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMGガスを5.4×10<sup>-5</sup>モル/分の流量で60分間供給して、Ga<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を、4.0μmの膜厚で成長させる。この間、副噴射管5から常にH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>ガスを前述の条件で供給し続け、反応ガスで反応容器内が汚染されないようにしている。またサセプター

2は均一に結晶が成長するように、モーター7で5rpmで回転させる。なお当然のことではあるが、ガスを供給している間、排気ポンプ6の配管と分岐した排気管8から、供給しているガスを外部へ放出している。

上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02μmのGa<sub>0.5</sub>Nバッファ層、その上に4μmのGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。

#### 【0026】〔比較例1〕

①のバッファ層を形成する工程において、Al<sub>0.1</sub>Nのバッファ層を0.02μmの膜厚で形成する以外は、実施例1と同様にして、Al<sub>0.1</sub>Nバッファ層の上に4μmのGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。なおAl<sub>0.1</sub>Nバッファ層を形成する際、①において、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMA（トリメチルアルミニウム）を2.7×10<sup>-5</sup>モル/分で1分間流した。

【0027】成長後ホール測定を室温で行い、本発明によるGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層と、比較例1によるGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層の、キャリア濃度と移動度とをそれぞれ求め、その結果によるキャリア濃度、および移動度の面内分布を表す図を、図9および図10に示す。本発明は図9、比較例は図10、キャリア濃度は○、移動度は◇で示している。

【0028】ノンドープの結晶を成長させた場合は、キャリア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良く、また不純物濃度が小さいことを表す。

【0029】本発明によるGa<sub>0.5</sub>Nは、図9に示すようにキャリア濃度が4×10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>、移動度が600cm<sup>2</sup>/V・secと非常によい値を示す。一方、Al<sub>0.1</sub>Nをバッファ層とした比較例1は、キャリア濃度が1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>、および移動度が約90cm<sup>2</sup>/V・secであった。

#### 【0030】〔実施例2〕

①のバッファ層を形成する工程において、Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nのバッファ層を0.02μmの膜厚で形成して、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体とを同一組成としない以外は、実施例1と同様にして、バッファ層の上にGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長した。なおバッファ層を形成する際、反応ガス噴射管4からアンモニアガスと、H<sub>2</sub>ガスに加えて、TMGを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分、TMAを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分でそれぞれ0.5分間流した。このGa<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層も図3に示すように、優れたX線ロッキングカーブを示し、また顕微鏡観察による表面モフォロジーは実施例1と同等、キャリア濃度および移動度は、実施例1と比較例1との中間に位置するものであった。

#### 【0031】〔実施例3〕

①においてバッファ層の成長温度を600℃とし、①のガス流時間を2.5分間に変えて、バッファ層の膜厚を0.05μmとする他は、実施例1と同様にして、Ga

Nエピタキシャル層を成長した。このGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロッキングカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度とも実施例1と同等であった。

【0032】「実施例4」

⑨においてバッファ層の成長温度を800℃とする他は、実施例1と同様にして、Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長した。このGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層も表面モフォロジーは実施例1と同等、X線ロッキングカーブの半値巾は3分と優れた結晶性を示し、キャリア濃度、移動度とも実施例1と同等であった。

【0033】「実施例5」

⑨のバッファ層を形成する工程において、実施例2と同様の条件で、Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nのバッファ層を0.02μmの膜厚で形成し、⑨において、反応ガス噴射管4からアンモニアガスとH<sub>2</sub>ガスに加えて、TMAガスを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分、TMGガスを2.7×10<sup>-5</sup>モル/分の流量で60分間供給して、Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を4.0μmの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして、サファイア基板上に、膜厚0.02μmのGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nバッファ層と、その上に4μmのGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。このGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であった。

【0034】「実施例6」

⑨において、アンモニアガス、H<sub>2</sub>ガス、およびTMGガスに加えて、Cp<sub>2</sub>Mg（ビスシクロペンタジエニルマグネシウム）ガスを流しながら、Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層にp型の不純物であるMgをドーピングして、p型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を4.0μmの膜厚で成長させた。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02μmのGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nバッファ層、その上にMgを10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>ドーピングした膜厚4.0μmのp型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。このp型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度2.0×10<sup>15</sup>/cm<sup>3</sup>、移動度9.4cm<sup>2</sup>/V・secと窒化ガリウム系化合物半導体では、初めてp型特性を示した。このことは、このエピタキシャル層の結晶性が非常に優れていることを示している。

【0035】「実施例7」

実施例1で得た膜厚4μmのGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層の上に、実施例6と同様にして、膜厚0.02μmのGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nバッファ層、その上にMgを10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>ドーピングした膜厚4.0μmのp型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。このp型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度3.5×10<sup>15</sup>/cm<sup>3</sup>、移動度8.5cm<sup>2</sup>/V・secと同じくp型特性を示した。

【0036】「実施例8」

⑨において、アンモニアガス、H<sub>2</sub>ガス、およびTMGガスに加えて、シラン（SiH<sub>4</sub>）ガスを流しながら、Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層にn型の不純物であるSiをドーピングして、4.0μmの膜厚で成長させた。上記のようにしてサファイア基板上に、膜厚0.02μmのGa<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nバッファ層の上に、Siを約10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>ドーピングした膜厚4μmのn型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。このn型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層も、表面モフォロジーは実施例1と同等であり、キャリア濃度1.0×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>と非常に高いキャリア濃度を示した。

【0037】「比較例2」

Al<sub>0.5</sub>Nのバッファ層を0.02μmの膜厚で形成する以外は、実施例8と同様にSiをドーピングして、サファイア基板上に形成したAl<sub>0.5</sub>Nバッファ層の上に、さらに4μmのn型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層を成長させた。このn型Ga<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Nエピタキシャル層は、キャリア濃度が5.0×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>であり、比較例1程のキャリア濃度は得られず、不純物により補償されて低くなっていると考えられる。

【0038】

【発明の効果】本発明の方法は、結晶性の飛躍的に改善された窒化ガリウム系化合物半導体を成長できる極めて優れた特長がある。窒化ガリウム系化合物半導体は、その結晶性がいかに理想に近い状態にあるかは、キャリアの移動度を測定して判定できる。結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体は、キャリアの移動度が大きくなる。規則的に配列されて結晶欠陥の少ない結晶構造の窒化ガリウム系化合物半導体は、キャリアが結晶欠陥に衝突することなくスムーズに移動できて、移動度が大きくなる。本発明の実施例1で試作した窒化ガリウム系化合物半導体は、結晶性を示すキャリア移動度が60.0cm<sup>2</sup>/V・secである。この数値は、従来のいかなる方法で製造された窒化ガリウム系化合物半導体に比較しても、飛躍的に改善された数値である。それも、従来の方法で製造された窒化ガリウム系化合物半導体の移動度を、数%や数十%程度改善するものではなく、数倍以上と飛躍的に改善するものである。

【0039】ちなみに、バッファ層をAl<sub>0.5</sub>Nとし、このバッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体の両方を有機金属化合物気相成長法で成長させる比較例1の窒化ガリウム系化合物半導体は、キャリアの移動度が約9.0cm<sup>2</sup>/V・secである。この数値は、本発明の方法で成長された窒化ガリウム系化合物半導体の移動度の約7分の1である。さらに、特開昭60-173829号公報に記載されるように、高周波スパッタリングでAl<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Nのバッファ層を成長し、その上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる方法で製造したものは、移動度が約6.0cm<sup>2</sup>/V・secと、本発明の方法で成長された層の10分の1である。

【0040】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結



晶成長方法は、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体の両方を、有機金属化合物気相成長法で成長させると共に、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる反応容器内において、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる前にバッファ層を成長させる技術と、この方法で成長させるバッファ層の一般式を、 $Ga_xAl_{1-x}N$ （但し $X$ は $0 < X \leq 1$ の範囲である）とすることを特徴とするものであるが、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体の両方を有機金属化合物気相成長法で製造する方法によっても、また、一般式を $Ga_xAl_{1-x}N$ とするバッファ層を設ける方法によっても、到底実現できない、極めて優れた結晶性を実現するものである。

【0041】一般的な考察からすれば、優れた結晶性の窒化半導体層を製造できる二つの方法を組み合わせることは、両方の特長を生かすことに効果があることは容易に推測できる。本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、同一の反応容器でバッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体の両方を形成する技術に、バッファ層を $Ga_xAl_{1-x}N$ （ $0 < X \leq 1$ ）とする技術とを組み合わせたものであるが、この組み合わせによって、従来の方法では到底推測もできないほどに飛躍的に結晶性を改善することに成功したものである。

【0042】本発明の方法が、このように飛躍的に結晶性を改善できるのは、窒化ガリウム系化合物半導体を成長させるのと同じ反応容器で、 $Ga_xAl_{1-x}N$ （ $0 < X \leq 1$ ）で示されるバッファ層を形成し、このバッファ層の上に窒化ガリウム系化合物半導体を結晶成長させることによって、バッファ層と窒化ガリウム系化合物半導体との境界を極めて理想に近い状態にできるからと推測する。

【0043】すなわち、本発明の方法は、窒化ガリウム系化合物半導体を形成する反応容器において、まず多結晶の $Ga_xAl_{1-x}N$ （ $0 < X \leq 1$ ）で示されるバッファ層が成長され、この多結晶バッファ層の上に、窒化ガリウム系化合物半導体を結晶成長させると、多結晶バッファ層は部分的に単結晶化して種結晶となり、この種結晶に窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル層が理想的な状態で結晶成長されるからである。

【0044】窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性は $X$ 線ロックンギングカーブのFWHMによっても測定でき、結晶性が良くなると、FWHMは小さくなる。本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の成長方法は、図3に示すように、 $AlN$ をバッファ層に使用する従来法で成長された $GaN$ エピタキシャル層よりもFWHMを著しく改善できる。図3は、本発明の方法で成長された窒化ガリウム系化合物半導体である $GaN$ エピタキシャル層のFWHMを、●と□でプロットし、バッファ層を $AlN$ とする従来の方法で製造した $GaN$ エピタキシャル層のFWHMを○で示している。この図に示すように、本発明の方法で製造された $GaN$ エピタキシャル層は、FWHM

が小さく、優れた結晶性を示すことが明示される。

【0045】キャリア濃度も、移動度のように結晶性を示すパラメータである。ノンドープの結晶を成長した場合、キャリア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良く、また不純物濃度が小さいことを表す。本発明の実施例1で試作された窒化ガリウム系化合物半導体は、図9に示すように、結晶のホール測定において、キャリア濃度が $4 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ と極めて優れた値を示す。この値は、窒化ガリウム系化合物半導体結晶において飛躍的に優れた値である。ちなみに、 $AlN$ をバッファ層とする従来の方法で製作された窒化ガリウム系化合物半導体のキャリア濃度は $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ である。さらに、特開昭60-173829号公報に記載されるように、高周波スパッタリングで $Al_xGa_{1-x}N$ のバッファ層を成長し、その上に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる方法で製造したものも、キャリア濃度は $1 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ である。これに対して、本発明の方法で結晶成長させた窒化ガリウム系化合物半導体は、キャリア濃度が100倍以上と飛躍的に優れた数値を示した。

【0046】さらに、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法は、バッファ層を形成することによって、その上に成長させる $Mg$ をドープした $GaN$ エピタキシャル層が、何の処理もなしに $p$ 型を示す。これは全く初めてのことであり、本発明の方法で成長させた窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性がいかに優れているかを示すものである。またそのバッファ層上に成長させる $Si$ をドープした $n$ 型 $GaN$ も、 $AlN$ をバッファ層としたものに比較して、非常に高いキャリア濃度を示す。さらにまた、従来の $AlN$ バッファ層に比べて、本発明の方法では、バッファ層を成長させるための条件が緩やかである。すなわち、バッファ層の厚みの広い範囲で、その上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶性がよい。このため発光素子を形成する際の量産性に優れている。このように本発明の技術を用いることにより、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を利用して、青色発光ダイオードはもちろんのこと、半導体レーザーまで、実用化に向けてその用途は非常に大きいものがある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の結晶成長方法によるエピタキシャルウエハの構造を表す概略断面図

【図2】 従来の結晶成長方法によるエピタキシャルウエハの構造を表す概略断面図

【図3】  $GaN$ エピタキシャル層のダブルクリスタル $X$ 線ロックンギングカーブの半値巾（FWHM）と、バッファ層の膜厚との関係を表す図

【図4】  $GaN$ エピタキシャル層の結晶の構造を表す顕微鏡写真図

【図5】  $GaN$ エピタキシャル層の結晶の構造を表す

## 顕微鏡写真図

【図6】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す

## 顕微鏡写真図

【図7】 GaNエピタキシャル層の結晶の構造を表す

## 顕微鏡写真図

【図8】 本発明に使用した装置の部分概略断面図

【図9】 本発明の方法によるGaN結晶のホール測定結果による、キャリア濃度、および移動度の面内分布を表す図

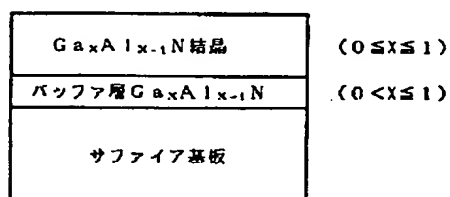
【図10】 従来の方法によるGaN結晶のホール測定結果による、キャリア濃度、および移動度の面内分布を

## 表す図

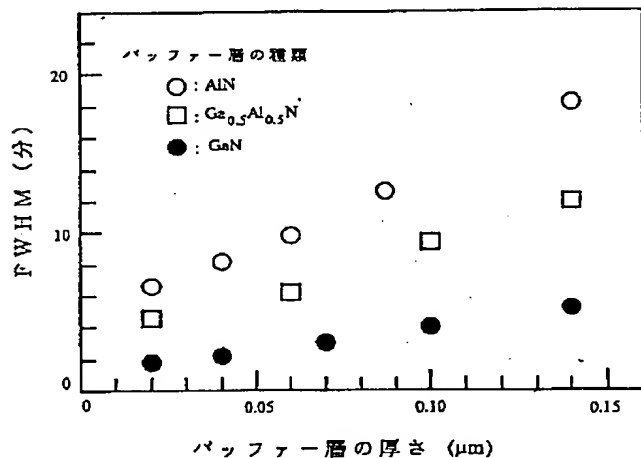
【符号の説明】

- 1…反応容器
- 2…サセプター
- 3…ヒーター
- 4…反応ガス噴射管
- 5…副噴射管
- 6…排気ポンプ
- 7…モーター
- 8…排気管

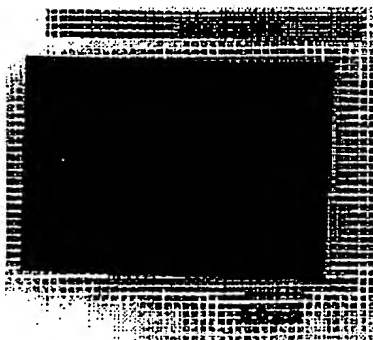
【図1】



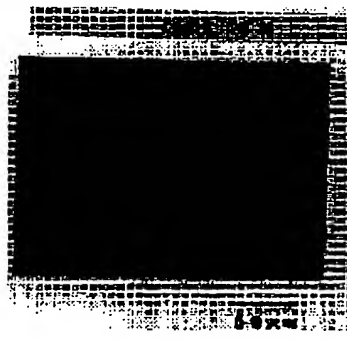
【図3】



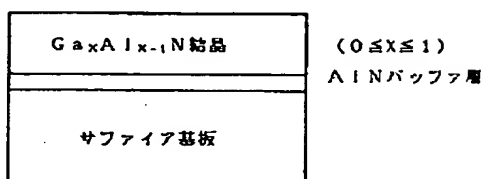
【図5】



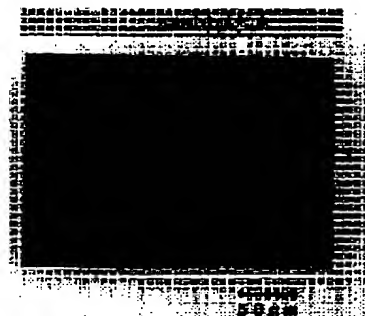
【図6】



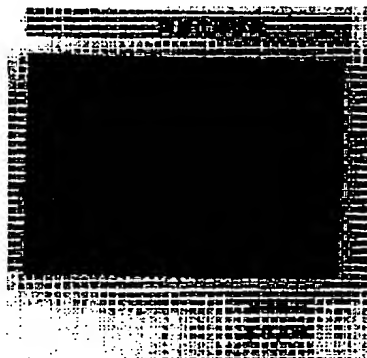
【図2】



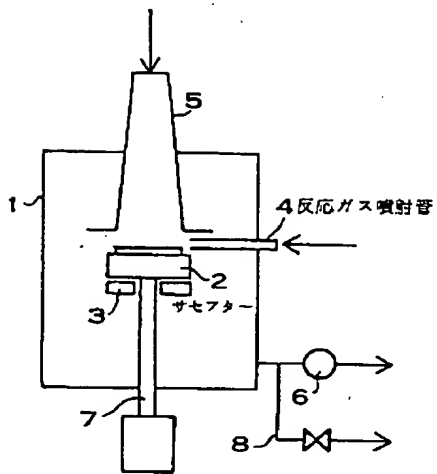
【図4】



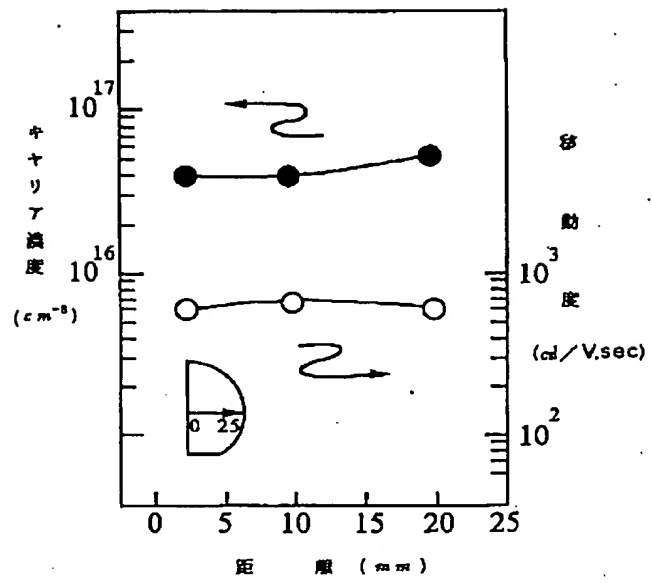
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

